

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-010882

(43)Date of publication of application : 18.01.1986

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : 59-130903

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 27.06.1984

(72)Inventor : SEKINO AKIZO

OZEKI YOSHIO

(54) LI SECONDARY BATTERY HAVING POSITIVE ELECTRODE MADE OF CARBON FIBER**(57)Abstract:**

PURPOSE: To increase the life of a Li secondary battery by improving its charging efficiency and preventing any deterioration of electrolyte by using a positive electrode made of carbon fiber and a negative electrode made of Li metal.

CONSTITUTION: Electrolyte is prepared by dissolving at least one of LiBr and LiI used as electrolytes in a nonaqueous solvent. A Li secondary battery is constituted by using a positive electrode made of carbon fiber containing a high concentration of graphite and a negative electrode made of Li metal. Since the electrodes of this Li secondary battery are made of light materials, this Li secondary battery can be charged with high energy density. Therefore, this Li secondary is useful for various purposes such as space, marine or automotive use.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-10882

⑪ Int. Cl.⁴

H 01 M 10/40
4/58

識別記号

庁内整理番号

8424-5H
2117-5H

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 3頁)

⑭ 発明の名称 炭素繊維を正極とするLi二次電池

⑮ 特 願 昭59-130903

⑯ 出 願 昭59(1984)6月27日

⑰ 発 明 者 関 野 昌 蔵 川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

⑱ 発 明 者 大 関 芳 雄 川崎市中原区井田1618 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

明 細 書

1. 発明の名称

炭素繊維を正極とするLi二次電池

2. 特許請求の範囲

電解質としてLiBrもしくはLiI、又はこの両方を含む非水溶液を電解液とし、正極に炭素繊維を、負極にLi金属を用いたことを特徴とする二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明はグラファイト化率の高い炭素繊維を正極とした高性能のLi二次電池に関するものである。

従来技術

最近Liを負極とした高性能電池が、軽量、高エネルギー密度ということで注目されている。

Li電池で正極にグラファイトを用いることが自体はすでに知られている。例えばJ. Electrochemical Society、118 (1971)、p.1186にはLi/亜硫酸ジメチル、LiClO₄/グラファイト電池が記載されているが、充電限界はグラファイト1'g当り0.025

Ahで非常に低いものである。

又、特開昭58-135581号公報には炭素繊維を正極に用い電解質としてLiPF₆を用いた例が記載されているが、前者と同じく電池特性としては満足できるほどのものではない。

その理由としては、グラファイトを単に導電材料として使用しているにすぎず、そのインターカレーションを利用しているとしてもグラファイトの形状や種類の検討が不適当であり、又用いた電解質も不適当であったためと考えられる。

発明が解決しようとする問題点

本発明はグラファイトのインターカレーションを電荷を貯えるメカニズムとして利用して、周期的に充電能力を高めると同時に、できる限り充放電中に起こる電解液の劣化を防ぎ、電池寿命の長期化を計ることを目的とした。その結果以下に説明するように、この目的に合致するLi二次電池の開発に成功したものである。

問題点を解決するための手段・作用

本発明は正極としてグラファイト化率の高い炭

炭繊維（以下CFと略する。）を用い、負極にLi金属を用いることを一つの特徴とするものである。

CFは量産され品質の向上はめざましく、高グラファイト化率のものが容易に入手できるようになった。更にメゾフェーズのピッチから作られたCFは安価でグラファイト化率が高い。これらのCFは通常直径が6~10 μ mときわめて細く、このクロスやフィラメントが市販されている。このように極細のCFは重量のわりにはきわめて表面積が大きい。したがって二次電池として、インターカレーションという機構でエネルギーをためようとすればこのことはまさにうってつけとなる。しかしCFを正極に用いただけでは優秀な二次電池をつくることはできない。

本発明は電解質としてLiBr及び/又はLiIを用いることを他の一つの特徴としている。すなわち、従来Li電池の電解質としては、文献や特許などにおいては、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆などが用いられているが、非プロトン性溶媒を電解液として用いた場合、電解液の電導度は高いも

の、電気量を貯える能力は極めて低いものであった。

これに対し、LiBrもしくはLiIを用いるか、又はこの両者を併用する場合、同一条件で充電する限り、約100倍程度もの電気量を貯えることができる。このことは本発明がいかに画期的であるかを示している。これらの塩は溶媒に溶けたときにBr⁻、I⁻、I₃⁻等の比較的イオン半径の小さな陰イオンを生ずるが、これらは容易にグラファイト中にインターカレートされるからである。

ハロゲン化リチウムの中でも電解質としてLiFを用いるときは結果はかんばしくない。LiFを用いるとF⁻がグラファイト中にインターカレートされたときに、CFはぼろぼろに砕けてしまい、電池寿命が著しく短い結果となる。

このように、正極としてCFを用いたこと及び電解質としてLiBr及び/又はLiIを用いることは効果的なインターカレーションとその逆反応を行わせる上で極めて効果的である。

次にCFを正極とし、Li板を負極とし、二次電

池を構成する場合、電解液は通常用いられる非プロトン性溶媒、例えば炭酸プロピレン（以下PCと略す。）やテトラヒドロフラン（以下THFと略す。）、ジメチルスルホキシッド、スルホランなどでよく、特に限定はしない。

LiBrやLiIは上記ルイス酸と比べて非プロトン性溶媒に溶けにくく、かつ伝導度も劣り、そのためいままでは使われなかったわけであるが、PCとTHF1:1の混合溶媒中に数モルまでは溶けるので、電解液の電気伝導度として、10⁻⁴Ω⁻¹cm⁻¹程度の値はえられる。

しかしながら電池の内部抵抗を下げるためには電池の構造上、極間距離をできるだけせばめ、極面積をできるだけ広くとることが望ましい。

更にこの電池はLi電池であるから、この電池に附随する最大の問題、負極からのデンドライトの成長による短絡、デンドライトの剥離によるエネルギー効率の低下などが起こる。その解決には従来文献や特許にみられる諸々の成果が適用できることはもちろんである。しかし基本的には系から

水分、酸素を完全に取り除くこと、充電時には電圧を低く抑えて溶媒の分解を避けること、などが望ましい。このようにすることによりかなりの長寿命の二次電池とすることができる。

なお、本発明では正極にグラファイト化率の高いCFを用いるが、これを白金棒で囲うとか、炭素粉末でかためるなど電極製作上の加工をほどこしたとしても、その基本的考え方、即ち効率のよいインターカレーションを用いている限り、それらの工夫は本発明の範囲内に含まれる。

実施例1

PAN系のCF（ヤング率40t/mm²）0.21gをテフロン棒に巻きつけ、これを正極とした。一方Li板0.3gを負極とし、これをPC80cc、THF80cc、LiBr9g（0.7モル）の電解液に入れて、7mA/cm²の電流密度で1分間の充電からはじめて、一回ごとに充電時間を1.15倍ずつふやしながら充電のくりかえしを行なわせた。放電は300Ωの抵抗を介して行なわせ、電圧が1.8Vに達したところで停止させた。温度は30℃とした。その結果、電

気量0.33Ah、電力0.89Whまでをとりだすことができた。これはグラファイト1g当り4.2Whのエネルギー密度に相当する。この際電気量効率は平均83%、エネルギー効率は37%であった。

実施例2

実施例1と同一条件で、ただし電解質としてLiBrの代りにLiI13gを用いた。その結果、電気量0.58Ah、電力1.3Whまでをとりだすことができた。これはグラファイト1g当り8.2Whのエネルギー密度に相当する。この際電気量効率は平均93%、エネルギー効率は51%であった。

比較例1

実施例1と同一条件で、ただし電解質としてLiBrの代りにLiClO₄11gを用いた。その結果、貯わえられたエネルギーは実施例1の場合の1/100にも達しなかった。

比較例2

実施例1と同一条件で、ただし電解質としてLiBF₄9gを用いた。その結果は比較例2よりも若干優れてはいるが同程度にかんばしくなかった。

実施例3

実施例2と同一条件で、ただし用いたCFはPAN系の低級品(ヤング率23t/mm²)であった。その結果、電気量0.25Ah、電力0.54Whまでをとりだすことができた。明らかにグラファイト化率の低いCFでは貯わえられるエネルギーも低く、できるだけ完全なグラファイト結晶をもつCFを使うべきことがわかる。

発明の効果

本発明のLi二次電池は電極材料にグラファイトとLiという軽い物質を使用しており、従来の技術ではえられなかった高エネルギー密度の充電ができることから宇宙、海洋、自動車などの用途に有用である。

代理人 弁理士 井 上 雅 生

手 続 補 正 書

昭和59年8月2日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第130903号

2. 発明の名称

炭素繊維を正極とするLi二次電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番3号

名称 (665)新日本製鐵株式会社

代表者 武 田 豊

4. 代理人 〒 103

住所 東京都中央区日本橋2丁目2番1号
共同ビル(呉服橋)

氏名 (3477)弁理士 井 上 雅 生

電話 03(273)9805



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第7行の「使用しているにすぎず、」を「使用しているにすぎないか、もしくは」と補正する。

(2) 同第3頁第20行の「電解液の電導度は」を「電解液への溶解度は」と補正する。

(3) 同第5頁第7行の「かつ伝導度も劣り、」を削除する。

代理人 弁理士 井 上 雅 生